

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-181095

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C08G 77/08
G02F 1/1339

(21)Application number : 10-235485

(71)Applicant : UBE NITTO KASEI CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.1998

(72)Inventor : NAKAYAMA NORIHIRO
KOIKE TADASHI

(30)Priority

Priority number : 09245289 Priority date : 10.09.1997 Priority country : JP
09283913 16.10.1997

JP

(54) PRODUCTION OF POLYORGANOSILOXANE MICROPARTTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing the subject spherical microparticles with monodisperse size distribution, usable as intermediate particles for producing organic-inorganic composite particles suitable as e.g. a spacer for liquid crystal displays or as a spacer or standard particles per se for liquid crystal displays.

SOLUTION: The polyorganosiloxane microparticles is obtained by hydrolysis/ condensation of a silicon compound of the formula $R_1nSi(OR_2)_{4-n}$ (R_1 is a nonhydrolyzable group such as 1-20C alkyl or 2-20C alkenyl group; R_2 is a 1-6C alkyl group; (n) is an integer of 1-3) in an aqueous solution of ammonia and/or an amine containing ≤ 0.01 wt.% of an anionic surfactant with an HLB number of 18-42.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

 CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula (I)

$R_1nSi(OR_2)_{4-n} \dots (I)$

the inside of a formula, and R1 -- a non-adding water resolvability machine -- it is -- the alkyl group of carbon numbers 1-20 -- The alkyl group of the carbon numbers 1-20 which have a (meth)acryloyloxy machine or an epoxy group, The alkenyl machine of carbon numbers 2-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl machine of carbon numbers 7-20, the case where R2 shows the alkyl group of carbon numbers 1-6, n shows the integer of 1-3, and there is two or more R1 -- every -- when you may differ even if R1 is mutually the same, and there is two or more OR2, even if each OR2 is mutually the same, it may differ It is under [aqueosity solution / of the ammonia to which an HLB value (hydrophilic lipophilic property balance value) contains 0.01 or less % of the weight of anionic surfactants of 18-42 for the silicon compound expressed, and/or an amine] setting. The manufacture method of the polyorganosiloxane particle characterized by making it hydrolyze and condense.

[Claim 2] The manufacture method according to claim 1 that the silicon compound expressed with a general formula (I) is a vinyl alkoxysilane compound whose R1 is a CH₂=CH-machine.

[Claim 3] The manufacture method according to claim 2 that a vinyl alkoxysilane compound is vinyltrimetoxysilane.

[Claim 4] The manufacture method according to claim 1 that the silicon compound expressed with a general formula (I) is a methyl alkoxysilane compound whose R1 is a CH₃-machine.

[Claim 5] The manufacture method according to claim 4 that a methyl alkoxysilane compound is methyl trimetoxysilane.

[Claim 6] The manufacture method according to claim 1 to 5 that polyorganosiloxane particles are 0.5-15 micrometers of mean particle diameters, and the thing of 3.0% or less of degree of dispersion of particle size distribution (valve flow coefficient value).

[Claim 7] The manufacture method according to claim 1 to 6 that an anionic surfactant is a sodium dodecyl sulfate.

[Claim 8] The manufacture method according to claim 1 to 7 of performing baking processing about the particle obtained after hydrolysis / condensation.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is used as the spacer for liquid crystal displays, a standard particle, etc. about improvement of the manufacture method of a polyorganosiloxane particle in itself as a middle particle for manufacturing an organic inorganic composite particle suitable as a spacer for liquid crystal displays etc. in more detail -- true -- it is related with the way it is spherical and a particle size distribution manufactures a mono dispersion-like polyorganosiloxane particle efficiently

[0002]

[Description of the Prior Art] Although it is known conventionally that a mono dispersion-like silica particle (it may only be hereafter called a mono dispersion silica particle) has a useful particle size distribution as various fillers, a ceramic raw material, etc., recently the use as a spacer of a liquid crystal display especially attracts attention, and it is beginning to be used.

[0003] The particle of a glass fiber chip or synthetic resin has been conventionally used for the spacer of a liquid crystal display. However, although the glass fiber chip is excellent in the diameter precision of a fiber, its dispersion is large to the length, and a thing long to remainder has a possibility of it being viewed and falling quality of image, and has a possibility of damaging the orientation film fabricated on the substrate, a protective coat, a light filter, or electric element since the edge is sharp. Moreover, since particle-size precision is inferior, the particle of synthetic resin cannot fill the performance demanded as a spacer for liquid crystal displays. Therefore, when a more advanced gap precision is required, particle-size precision is good and a thing without a possibility of damaging electric element, such as an orientation film formed on the substrate in the globular form, and a protective coat, a light filter or an ITO electric conduction film, is required.

[0004] As what fills these demands, the silica particle obtained hydrolysis and by carrying out a polycondensation in the silicon alkoxide is proposed. This silica particle has high (1) purity, and (2) particle-size precision with little influence on the liquid crystal by the leached moiety is good. lower -- (3) which can make valve flow coefficient value (coefficient of variation) acquired by formula valve flow coefficient(%) = [the standard deviation (micrometer) of the diameter of a particle] / [mean-particle-diameter (micrometer)] x100 10% or less, since it can be made an almost perfect true sphere It has an advantage, like it is rare to damage electric element, such as an orientation film formed on the substrate, and a protective coat, a light filter or an ITO electric conduction film, etc.

[0005] However, the particle which consists of such a silica independent is hard, and is lacking in elasticity, and a part of silica particle moves in process in which liquid crystal is poured into a liquid crystal cell since it is inferior to adhesion, and in case it is this movement, orientation spots may arise [an orientation film] in response to an injury. Moreover, although the liquid crystal which adhered to the circumference of a liquid crystal cell at the time of pouring of liquid crystal is generally removed by ultrasonic cleaning, movement may take place to a part of silica particle at the time of this ultrasonic cleaning, and orientation spots may arise [an orientation film] in response to an injury by this

movement. Therefore, in order to manufacture a liquid crystal display with a high display property under high productivity, it is necessary to make its movement of a spacer not take place substantially at the time of liquid crystal pouring performed after formation of a liquid crystal cell, or ultrasonic cleaning.

[0006] For this reason, the organic inorganic composite particle which prepared the synthetic-resin coat in the front face of a silica particle as a spacer with which movement does not take place substantially after formation of a liquid crystal cell is proposed variously until now. For example, after making commercial synthetic-resin powder stick to the front face of a silica particle by the electrostatic force, while applying impulse force to this, dissolving a part of aforementioned synthetic resin with the heat generated in that case and joining synthetic-resin powder, the thing which makes it come to fix synthetic-resin powder to a silica particle is proposed (JP.63-94224,A). However, since this thing does not have the enough bonding strength of synthetic-resin powder and a silica particle, the resin layer adhering to the silica particle front face tends to exfoliate, and it has a possibility that the resin layer which exfoliated may damage the liquid crystal matter.

[0007] Moreover, after introducing an Si-H basis into the front face of the cross-linked-polymer particle which has predetermined active hydrogen, changing this Si-H basis into a glycidyl group and changing this glycidyl group into a vinyl group further, the liquid crystal spacer which comes to form the adhesion layer made of thermoplastics in the front face of the cross-linked-polymer particle concerned which introduced the vinyl group by the graft polymerization method is indicated by JP,5-232480,A. However, in this spacer, in the manufacture process, it is easy to condense resin coated particles, and manufacturing the mono dispersion resin coated particle which has a uniform resin coat on a front face has the fault of not escaping that a process until it introduces a vinyl group into a cross-linked-polymer particle front face is complicated a difficult top, and a manufacturing cost costs dearly.

[0008] Then, this invention persons found out the resin covering silica particle which has the thermoplastics coat which consists of the monolayer structure or two or more layer structure previously formed in the front face of a baking silica particle through the silane coupling agent which has a vinyl group as what improved the fault which such an organic inorganic composite particle has. this resin covering silica particle is excellent in adhesion, and does not damage an orientation film etc., that of the peeling resistance of a resin coat is quite good, and a monodisperse particle -- etc. -- it has the outstanding advantage. However, since down stream processing by the baking process and silane coupling agent for obtaining a baking silica particle was needed and the resin coat was formed in the baking silica particle front face through the silane coupling agent the top where operation is complicated, it was not what may not necessarily be satisfied fully about the peeling resistance of a resin coat.

[0009] In order to solve such a problem, for example, when the polymerization nature functional group of non-adding water resolvability, such as a vinyl group, and the alkoxyl group of adding-water resolvability make the silicon compound combined with the silicon atom hydrolyze and condense, make the polyorganosiloxane particle which has a polymerization nature functional group in a molecule generate and make this thing and a polymerization nature monomer react, the organic inorganic composite particle which is very easy operation and is excellent in adhesion and the peeling resistance of a resin coat is obtained. In order that an important thing may obtain a composite particle suitable as a spacer for liquid crystal displays in this method, it is preparing a polyorganosiloxane particle with the polymerization nature functional group which is a middle particle so that a mean particle diameter's may be 0.5-15 micrometers preferably and the coefficient of variation (variance/covariance value) of particle size distribution may become 3.0% or less.

[0010] On the other hand, a mean particle diameter is 0.5-15 micrometers, and polyorganosiloxane particles, such as 3.0% or less of spherical poly methyl silsesquioxane, have useful valve flow coefficient value as the spacer for liquid crystal displays, a standard particle, etc. in itself.

[0011] The method of making it react, holding a two-layer state without mixing the partially aromatic solvent solution of the solution or the water, and the organic solvent containing an organoalkoxysilane, its partial hydrolysis condensate, ammonia, or an amine on parenchyma as the manufacture method of such a polyorganosiloxane particle is learned (for example, JP.4-70335.B etc.).

[0012] However, in this method, although the particle size of the polyorganosiloxane particle to generate is controlled by the ammonia in the lower layer at the time of preparation, or concentration of an amine, it has the problem that the path of the particle finally obtained does not turn into the target particle size even if it is easy to produce variation in eye an indefinite hatchet and a generating particle nuclear number and generation of a nuclear particle reacts on reaction-of-identity conditions.

[0013] Thus, if a desired particle size is not obtained, the problem of being hard to use it for the spacer for liquid crystal displays as which the particle-size precision is required strictly will arise.

[0014] Furthermore, in the aforementioned method, there is also a problem of being easy to generate a giant particle. Since this giant particle is produced by coalescence (coalesce) in the middle of the reaction of the particles for which it asks, the volume fraction to which a giant particle occupies the volume from a bird clapper to the double precision or the integral multiple of a request particle becomes high. Therefore, when a giant-particle yield increases, the situation which is not desirable where the yield (yield of a request particle) falls remarkably is invited.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a middle particle for this invention being the basis of such a situation and manufacturing an organic inorganic composite particle suitable as a spacer for liquid crystal displays etc. Or the polyorganosiloxane particle used as the spacer for liquid crystal displays, a standard particle, etc. in itself It aims at offering the thing of a desired particle size, and the method of manufacturing efficiently so that the thing of 0.5-15 micrometers of mean particle diameters and 3.0% or less of valve flow coefficient values may be obtained preferably and generation of a giant particle may be suppressed.

[0016]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the aforementioned purpose, as a result of repeating research wholeheartedly, by making a specific silicon compound hydrolyze and condense in the aqueous solution of the ammonia which contains a specific surfactant at a predetermined rate, or an amine, this invention persons find out that the purpose can be attained, and came to complete this invention based on this knowledge.

[0017] That is, this invention is a general formula (I).

$R_1nSi(OR_2)_{4-n} \dots (I)$

the inside of a formula, and R1 -- a non-adding water resolvability machine -- it is -- the alkyl group of carbon numbers 1-20 -- The alkyl group of the carbon numbers 1-20 which have a (meth)acryloyloxy machine or an epoxy group. The alkenyl machine of carbon numbers 2-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl machine of carbon numbers 7-20, the case where R2 shows the alkyl group of carbon numbers 1-6, n shows the integer of 1-3, and there is two or more R1 -- every -- when you may differ even if R1 is mutually the same, and there is two or more OR2, even if each OR2 is mutually the same, it may differ It is under [aqueous solution / of the ammonia to which an HLB value (hydrophilic lipophilic property balance value) contains 0.01 or less % of the weight of anionic surfactants of 18-42 for the silicon compound expressed, and/or an amine] setting. The manufacture method of the polyorganosiloxane particle characterized by making it hydrolyze and condense is offered.

[0018]

[Embodiments of the Invention] It sets to the method of this invention and is a general formula (I) as a raw material.

$R_1nSi(OR_2)_{4-n} \dots (I)$

It comes out and the silicon compound expressed is used.

[0019] In the above-mentioned general formula (I), R1 shows the alkyl group of the carbon numbers 1-20 which have the alkyl group, (meth)acryloyloxy machine, or epoxy group of carbon numbers 1-20, the alkenyl machine of carbon numbers 2-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl machine of carbon numbers 7-20. Here, as an alkyl group of carbon numbers 1-20, the thing of carbon numbers 1-10 may be desirable, and this alkyl group may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any. As an example of this alkyl group, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an

isopropyl machine, n-butyl, an isobutyl machine, a sec-butyl, a tert-butyl, a pentyl machine, a hexyl machine, an octyl machine, a cyclopentyl group, a cyclohexyl machine, etc. are mentioned. As an alkyl group of the carbon numbers 1-20 which have a (meth)acryloyloxy machine or an epoxy group, the alkyl group of the carbon numbers 1-10 which have the above-mentioned substituent may be desirable, and this alkyl group may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any. As an example of the alkyl group which has this substituent, gamma-acryloyloxypropyl machine, gamma-methacryloyl oxypropyl machine, gamma-glycidoxy propyl-group, 3, and 4-epoxycyclohexyl machine etc. is mentioned. As an alkenyl machine of carbon numbers 2-20, the alkenyl machine of carbon numbers 2-10 may be desirable, and this alkenyl machine may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any. As an example of this alkenyl machine, a vinyl group, an allyl group, a butenyl group, a hexenyl machine, an octenyl group, etc. are mentioned. As an aryl group of carbon numbers 6-20, the thing of carbon numbers 6-10 is desirable, for example, a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a naphthyl group, etc. are mentioned. As an aralkyl machine of carbon numbers 7-20, the thing of carbon numbers 7-10 is desirable, for example, a benzyl, a phenethyl machine, a phenylpropyl machine, a naphthyl methyl group, etc. are mentioned.

[0020] On the other hand, R2 is the alkyl group of carbon numbers 1-6, you may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any, and a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl machine, n-butyl, an isobutyl machine, a sec-butyl, a tert-butyl, a pentyl machine, a hexyl machine, a cyclopentyl group, a cyclohexyl machine, etc. are mentioned as the example. the case where n is the integer of 1-3 and there is two or more R1 -- every -- R1 may be mutually the same, when you may differ and there is two or more OR2, each OR2 may be mutually the same, and you may differ

[0021] As an example of a silicon compound expressed with the aforementioned general formula (I) Methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl tripropoxy silane, A methyl triisopropoxy silane, ethyl trimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, Propyl triethoxysilane, butyltrimethoxysilane, phenyl trimethoxysilane, Phenyl triethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, A vinyl tripropoxy silane, gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-acryloyloxypropyl trimethoxysilane, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, Dimethyl dimethoxysilane, methylphenyl dimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, Divinyl dimethoxysilane, divinyl diethoxysilane, a trimethyl methoxy silane, a trimethyl ethoxy silane, a TORIBI nil methoxy silane, a TORIBI nil ethoxy silane, etc. are mentioned.

[0022] In this invention, although one sort of silicon compounds expressed with the aforementioned general formula (I) may be used as a raw material and you may use combining two or more sorts, the methyl alkoxysilane compound the vinyl alkoxysilane compound whose R1 is a CH₂=CH-machine, and whose R1 are CH₃-machines is desirable in this silicon compound. And vinyltrimethoxysilane is suitable for especially methyl trimethoxysilane in a methyl alkoxysilane compound in the above-mentioned vinyl alkoxysilane compound.

[0023] In this invention, although hydrolysis and condensation of a silicon compound expressed with the aforementioned general formula (I) in the aqueous solution of the ammonia containing an anionic surfactant and/or an amine are performed, the above-mentioned ammonia and an amine are the catalysts of the hydrolysis and the condensation reaction of this silicon compound. Here, as an amine, monomethylamine, a dimethylamine, a monoethyl amine, a diethylamine, ethylenediamine, etc. can be mentioned preferably, for example. Although this ammonia and amine may be used independently and you may use combining two or more sorts, there is little toxicity, removal is easy, and since it is cheap, ammonia is suitable.

[0024] As an aqueous solution of ammonia and/or an amine, the solution which dissolved ammonia and/or the amine in the partially aromatic solvent of water or water, and the water miscibility organic solvent is mentioned. Here, as a water miscibility organic solvent, ether, such as ketones, such as lower alcohols, such as a methanol, ethanol, propanol, and a butanol, an acetone, a dimethyl ketone, and a methyl ethyl ketone, diethylether, and the dipropyl ether, etc. is mentioned, for example.

[0025] Although there is especially no limit as amount of ammonia or the amine used, it is desirable to select so that pH of the lower layer water layer before a reaction start may become the range of 7.5-11.0.

[0026] In this invention, what has an HLB value in the range of 18-42 is used as an anionic surfactant. This HLB value is an index showing the balance of a hydrophilic property and lipophilic property, and lipophilic property's is so high that the value is small. At that by which an HLB value deviates from the above-mentioned range, it is a book. As such an anionic surfactant, that an HLB value should just be in the range of 18-42, although there is especially no limit, alkylaryl sulfonates, an alkyl sulfate, a fatty-acid alkali salt, alkyl phosphate, an alkyl phosphonic acid salt, etc. are mentioned, for example. In these, the alkylaryl sulfonates of 8-18 and the carbon number of an alkyl group have [the carbon number of an alkyl group / the alkyl sulfate of 8-18, and the carbon number of an alkyl group] the desirable fatty-acid alkali salt of 8-18, and a sodium dodecyl sulfate, dodecylbenzene sulfonate, and an oleic acid potassium are especially suitable. Moreover, this anionic surfactant may be used independently and may be used combining two or more sorts.

[0027] In this invention, the concentration of the anionic surfactant in the aqueous solution of this ammonia and/or an amine is chosen in 0.01 or less % of the weight of the range. The case where the coefficient of variation (value flow coefficient value) of the degree distribution of grain to which this concentration exceeds 0.01 % of the weight stops easily being able to generate 3.0% or less of polyorganosiloxane particle, and the purpose of this invention is not reached arises. The mean particle diameter of a polyorganosiloxane particle is controllable by being in the inclination for the concentration of an anionic surfactant to follow on becoming high, and for the mean particle diameter of the polyorganosiloxane particle to generate to become small, therefore being above-mentioned within the limits and changing this concentration. It is 0.000001 - 0.008 % of the weight preferably.

[0028] Reaction temperature is usually chosen in 0-50 degrees C. Although reaction time is influenced by reaction temperature and cannot generally be defined, generally it is enough in about 1 - 20 hours. In addition, in the middle of a reaction, in order to promote a condensation reaction, you may carry out amount addition of ammonia and/or the amine suitably.

[0029] After a reaction end, if required after fully washing the generated particle according to a conventional method, classification processing will be performed, a giant particle or a minute particle is removed and dryness processing is performed. Although there is especially no limit as a classification art, the wet-classification method for performing a classification using settling velocity changing with particle size is desirable. Although dryness processing is performed by usually heating at the temperature of the range of 100-200 degrees C, a freeze drying method is also employable.

[0030] A polyorganosiloxane particle may carry out baking processing if needed, in order to obtain compressive strength required as a spacer for liquid crystal equipments. It is desirable to perform especially this baking processing at the temperature of the range of 300-800 degrees C the bottom of inert atmospheres, such as nitrogen, or into a vacuum 200-1000 degrees C. The grain child who compressive strength sufficient at less than 200 degrees C may not be obtained, and exceeds 1000 degrees C may become hard too much, and this temperature is not desirable. When processing at comparatively low temperature in the above-mentioned burning-temperature range when it has the organic machine which depends for on the kind of organic machine which constitutes a particle and which is easy to pyrolyze has the organic machine which is hard to pyrolyze desirably and on the contrary, as for selection of burning temperature, it is desirable to process at an elevated temperature by above-mentioned burning-temperature within the limits. Anyway, what is necessary is just to select the optimal conditions according to needed disruptive strength and elastic modulus. Moreover, although there is especially no limit about baking equipment and an electric furnace, rotary kiln, etc. can be used, calcinating in the rotary kiln which can stir a particle is advantageous.

[0031] 0.5-15 micrometers of mean particle diameters are usually 0.8-10 micrometers preferably, and the coefficient of variation (value flow coefficient value) of particle size distribution is usually 3.0% or less, and the polyorganosiloxane particle obtained by the method of such this invention is a monodisperse particle of a true spherical. In addition, it can ask for coefficient of variation (value flow coefficient value) by the lower formula.

value flow coefficient value (%) = (standard deviation / mean particle diameter of particle size) x 100

[0032] Moreover, according to the method of this invention, compared with the case where this anionic surfactant is not added, generation of a giant particle can be low suppressed by adding the anionic surfactant which has an HLB value in the range of 18-42. The polyorganosiloxane particle obtained by the method of this invention can make the rate of the giant particle at the time of defining a giant particle as the particle which has a particle diameter of 1.3 times or more of a mean particle diameter 5% or less, and can attain improvement in the yield.

[0033] The polyorganosiloxane particle obtained by the method of this invention is a monodisperse particle of the true spherical by which particle size was controlled, and can be used as the spacer and standard particle for liquid crystal displays in itself.

[0034] Moreover, since it has the vinyl group of a polymerization nature functional group in a molecule when this particle is a polyvinyl siloxane particle obtained using a vinyl alkoxysilane compound as a raw material, the organic inorganic composite particle which is a monodisperse particle of a true spherical can be manufactured by making a polymerization nature monomer react to this. As a polymerization nature monomer used, for example Under the present circumstances, styrene, an alpha methyl styrene, Vinyltoluene, alpha-chloro styrene, o-chloro styrene, m-chloro styrene, Aromatic vinyl system compounds, such as p-chloro styrene and p-ethyl styrene, Methyl acrylate, ethyl acrylate, propylacrylate, Butyl acrylate, hexyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, Cyclohexyl acrylate, beta-hydroxyethyl acrylate, beta-aminoethyl acrylate, N, and N-dimethylamino ethyl acrylate, Acrylic esters, such as gamma-hydroxypropyl acrylate, and the methacrylic esters corresponding to these Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, a vinyl trimethyl silane, Vinylsilane system compounds, such as gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, The ethylene glycol diacrylate which is furthermore a polyfunctional monomer, The acrylate of polyhydric alcohol, such as glycerin diacrylate and glyceryl triacrylate Ethylene glycol dimethacrylate, glycerol dimethacrylate, The methacrylate of polyhydric alcohol, such as glycerol trimethacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, and polyethylene glycol dimethacrylate, a divinylbenzene, etc. are mentioned.

[0035] Although these monomers may be used independently and you may use combining two or more sorts, since the coat of the bridge formation resin which is excellent in swelling or the chemical resistance which is hard to dissolve is formed when liquid crystal is touched by using a polyfunctional monomer especially, use of a polyfunctional monomer is advantageous.

[0036] Especially this organic inorganic composite particle is suitably used as a spacer for liquid crystal displays. Even when this composite particle is used as a spacer of a liquid crystal display, movement cannot take place easily at the time of the process or ultrasonic cleaning which pour liquid crystal into a liquid crystal cell, damage is not done to an orientation film etc., and spray is distributed by supersonic oscillation, exfoliation of a resin coat does the effect of not happening substantially so.
 [0037]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

Churning was performed, after teaching 80.0g of water to the plastic envelope of 100ml ** with example 1 MAG churning equipment and teaching 0.03ml of aqueous ammonia of 0.004g (HLB value 40) (it is 0.005 % of the weight to the whole quantity of an aqueous ammonia nature solution) of sodium dodecyl sulfates, and one convention further to it. Subsequently, vinyltrimetoxysilane 8g was added to this, and the reaction was started, agitating at a room temperature.

[0038] The upper existence was observed, and churning was continued until the upper layer disappeared. The reaction was terminated, after adding 0.5ml of aqueous ammonia 25% of the weight and continuing churning at a room temperature further overnight, when the upper layer disappears.

[0039] The wet classification using the difference of settling velocity were performed after the reaction end, the granule child was removed very much, and the target polyvinyl siloxane particle was obtained. The yield of the mean particle diameter of this particle, valve flow coefficient value, and a giant particle (particle which has a particle diameter of 1.3 times or more of a mean particle diameter) is shown in Table 1. moreover, drawing 1 -- a scanning-electron-microscope (SEM) photograph -- drawing 2 -- low -- a twice SEM photograph is shown

[0040] In an example 2 and three examples 1, except having changed, as the addition of a sodium

dodecyl sulfate was shown in Table 1 to the whole quantity of an aqueous ammonia nature solution, it carried out like the example 1 and the polyvinyl siloxane particle was obtained. The yield of the mean particle diameter of this particle, valve flow coefficient value, and a giant particle is shown in Table 1. [0041] In example of comparison 1 example 1, except having not added a sodium dodecyl sulfate, it carried out like the example 1 and the polyvinyl siloxane particle was obtained. The yield of the mean particle diameter of this particle, valve flow coefficient value, and a giant particle is shown in Table 1. moreover, drawing 3 -- low -- a twice SEM photograph is shown

[0042] In example of comparison 2 example 1, except having changed addition of a sodium dodecyl sulfate into 0.04g (it being 0.05 % of the weight to the whole quantity of an aqueous ammonia nature solution), it carried out like the example 1 and the polyvinyl siloxane particle was obtained. The yield of the mean particle diameter of this particle, valve flow coefficient value, and a giant particle is shown in Table 1.

[0043] In example of comparison 3 example 1, except having changed addition of a sodium dodecyl sulfate into 0.4g (it being 0.5 % of the weight to the whole quantity of an aqueous ammonia nature solution), it carried out like the example 1 and the polyvinyl siloxane particle was obtained. The yield of the mean particle diameter of this particle, valve flow coefficient value, and a giant particle is shown in Table 1.

[0044] Churning was performed, after teaching 80.0g of water to the plastic envelope of 100ml ** with example 4 MAG churning equipment and teaching 0.02ml of aqueous ammonia of oleic acid potassium (HLB value 20) 0.0008g (it is 0.001 % of the weight to the whole quantity of an aqueous ammonia nature solution), and one convention further to it. Subsequently, vinyltrimetoxysilane 8g was added to this, and the reaction was started, agitating at a room temperature.

[0045] The upper existence was observed, and churning was continued until the upper layer disappeared. The reaction was terminated, after adding 0.5ml of aqueous ammonia 25% of the weight and continuing churning at a room temperature further overnight, when the upper layer disappears.

[0046] The wet classification using the difference of settling velocity were performed after the reaction end, the granule child was removed very much, and the target polyvinyl siloxane particle was obtained. The yield of the mean particle diameter of this particle, valve flow coefficient value, and a giant particle is shown in Table 1.

[0047]

[Table 1]

表 1

	界面活性剂		平均粒径 (μm)	C V 值 (%)	巨大粒子 生成率 (%)
	種 類	濃 度 (重量%)			
実施例 1	SDS	0.005	1.58	2.15	0.00
実施例 2	SDS	0.01	1.43	2.37	0.07
実施例 3	SDS	0.0005	2.56	1.80	0.43
実施例 4	KOL	0.001	1.89	2.23	0.93
比較例 1	SDS	—	2.16	3.05	7.29
比較例 2	SDS	0.05	1.05	5.95	0.00
比較例 3	SDS	0.5	測定不能	測定不能	0.00

[Notes]

SDS: Sodium-dodecyl-sulfate KOL:oleic-acid potassium-measurement impotentia: It is too fine and is classification impotentia [0048]. 240ml of solution which contains 0.005 % of the weight (HLB value 40) of sodium dodecyl sulfates in the plastic envelope of 5300ml ** of examples was taught. Stirring this solution with magnetic stirring equipment, 0.10ml of aqueous ammonia of 1 convention was added.

and it stirred to homogeneity for 5 minutes. Subsequently, a stirring child's rotational frequency was set to 60rpm, methyl trimetoxysilane 24g was slowly added to this, and the methyl trimetoxysilane layer was made to form in the upper layer.

[0049] After stirring this at this rotational frequency until the upper layer disappears completely at a room temperature, 2.0ml of 25% of the weight of aqueous ammonia was added, stirring was stopped after 1-hour stirring, reaction mixture was put, and the particle was made to sediment. A decantation removes a supernatant, and the particle was made to sediment, after adding 200ml of methanols and re-distributing a settling particle. Operation of supernatant removal, methanol re-distribution, and sedimentation of a particle was repeated twice, and dryness after removal was performed for the methanol. The yield of the mean particle diameter of this particle, valve flow coefficient value, and a giant particle is shown in Table 2.

[0050] In example of comparison 4 example 3, instead of 240ml of solution containing 0.005 % of the weight of sodium dodecyl sulfates, it carried out like the example 3 and the particle was obtained except having used 240ml of water. The yield of the mean particle diameter of this particle, valve flow coefficient value, and a giant particle is shown in Table 2.

[0051] In example of comparison 5 example 3, except having used the solution containing 0.05 % of the weight of sodium dodecyl sulfates instead of the solution containing 0.005 % of the weight of sodium dodecyl sulfates, it carried out like the example 3 and the particle was obtained. The yield of the mean particle diameter of this particle, valve flow coefficient value, and a giant particle is shown in Table 2.

[0052] In six to example 8 example 3, except having used the solution which contains the sodium dodecyl sulfate of the concentration shown in Table 2 instead of the solution containing 0.005 % of the weight of sodium dodecyl sulfates, it carried out like the example 3 and the particle was obtained. The yield of the mean particle diameter of each particle, valve flow coefficient value, and a giant particle is shown in Table 2.

[0053]

[Table 2]

表 2

	SDS濃度 (重量%)	平均粒径 (μm)	C V 値 (%)	巨大粒子生成率 (%)
実施例 5	0.005	4.6	2.43	2.03
実施例 6	0.01	3.9	2.97	0.64
実施例 7	0.001	4.7	2.00	2.18
実施例 8	0.0005	5.0	2.35	3.77
比較例 4	—	6.4	2.03	9.70
比較例 5	0.05	3.3	5.90	0.63

[Notes]

SDS: Sodium dodecyl sulfate [0054] Baking processing was carried out under the condition which shows the polyorganosiloxane particle obtained in an example 9, ten examples 1, and the example 5 in Table 3, and the baking polyorganosiloxane particle was obtained.

[0055]

[Table 3]

表 3

実施例No	焼成前粒子 の製造例	焼成前 粒径 (μm)	焼成前 CV値 (%)	焼成条件	焼成後 粒径 (μm)	焼成後破壊強度 (kgf/mm^2)
実施例 9	実施例 1	1.58	2.2	N_2 中、380℃ 2時間	1.55	105
実施例10	実施例 5	4.6	2.4	N_2 中、660℃ 6時間	4.44	74

[0056] The polyorganosiloxane particle obtained after baking has a disruptive strength as shown in Table 3, and became clear [that it is suitable especially as a spacer for liquid crystal displays].

[0057]

[Effect of the Invention] According to this invention, the polyorganosiloxane particle which is a monodisperse particle of the true spherical by which particle size was controlled used as the spacer for liquid crystal displays, a standard particle, etc. in itself as a middle particle for manufacturing an organic inorganic composite particle suitable as a spacer for liquid crystal displays etc. can be manufactured efficiently.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181095

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 G 77/08		C 0 8 G 77/08
G 0 2 F 1/1339	5 0 0	G 0 2 F 1/1339 5 0 0

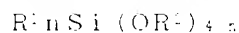
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-235485	(71) 出願人	000120010 宇部日東化成株式会社 東京都中央区東日本橋1丁目1番7号
(22) 出願日	平成10年(1998) 8月21日	(72) 発明者	仲山 典宏 岐阜県岐阜市藪田西2丁目1番1号 宇部 日東化成株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-245289	(72) 発明者	小池 匡 岐阜県岐阜市藪田西2丁目1番1号 宇部 日東化成株式会社内
(32) 優先日	平9(1997) 9月10日	(74) 代理人	弁理士 中村 静男
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平9-283913		
(32) 優先日	平9(1997)10月16日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 液晶表示装置用スパーサなどとして好適な有機無機複合粒子を製造するための中間粒子として、あるいはそれ自体液晶表示装置用スパーサや標準粒子などと



(R¹はC₁~C₂₀アルキル基、C₂~C₂₀アルケニル基などの非加水分解性基、R²はC₁~C₆アルキル基、nは1~3の整数)で表されるケイ素化合物を、HLB値が1.8~4.2のアニオン性界面活性剤0.01重量%以

して用いられる、真球状であって、粒径分布が単分散状のポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法を提供する。

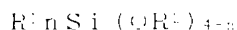
【解決手段】 一般式(1)

... (1)

下を含有するアンモニアおよびまたはアミンの水性溶液中において、加水分解・縮合させることにより、ポリオルガノシロキサン微粒子を製造する。

1

【特許請求の範囲】



(式中、R¹は非加水分解性基であって、炭素数1〜20のアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1〜20のアルキル基、炭素数2〜20のアルケニル基、炭素数6〜20のアリール基または炭素数7〜20のアラルキル基、R²は炭素数1〜6のアルキル基、nは1〜3の整数を示し、R¹が複数ある場合、各R¹はたかひに同一であっても異なってもよく、OR¹が複数ある場合、各OR¹はたかひに同一であっても異なってもよい。)で表されるケイ素化合物を、HLB値(親水性親油性バランス値)が1.8〜4.0のアニオン性界面活性剤0.01重量%以下を含有するアンモニアおよび、またはアミンの水性溶液において、加水分解・縮合させることを特徴とするポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法

【請求項2】 一般式(1)で表されるケイ素化合物が、R¹がCH₂=CH-基であるビニルアルコキシシラン化合物である請求項1に記載の製造方法

【請求項3】 ビニルアルコキシシラン化合物がビニルトリメトキシシランである請求項2に記載の製造方法

【請求項4】 一般式(1)で表されるケイ素化合物が、R¹がCH₃-基であるメチルアルコキシシラン化合物である請求項1に記載の製造方法

【請求項5】 メチルアルコキシシラン化合物がメチルトリメトキシシランである請求項1に記載の製造方法

【請求項6】 ポリオルガノシロキサン微粒子が、平均粒径0.5〜1.5μmおよび粒度分布の分散度(CV値)3.0%以下のものである請求項1〜5のいずれかに記載の製造方法

【請求項7】 アニオン性界面活性剤がドデシル硫酸ナトリウムである請求項1〜6のいずれかに記載の製造方法

【請求項8】 加水分解・縮合後に得られた粒子について焼成処理を行う請求項1〜7のいずれかに記載の製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法の改良に関し、さらに詳しくは、液晶表示装置用スぺーサなどとして好適な有機無機複合粒子を製造するための中間粒子として、あるいはそれ自体液晶表示装置用スぺーサや標準粒子などとして用いられる、真球状であって、粒径分布が単分散状のポリオルガノシロキサン微粒子を効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、粒径分布が単分散状のシリカ粒子(以下、単に単分散シリカ粒子ということがある)は各種充填材やセラミックス原料などとして有用であること

2

* * 【請求項1】 一般式(1)



ことが知られているが、特に最近では、液晶表示装置のスぺーサとしての用途が注目され、使用され始めている。

【0003】液晶表示装置のスぺーサには、従来ガラスファイバーチップあるいは合成樹脂の微粒子が用いられてきた。しかしながらガラスファイバーチップはファイバー径精度には優れているものの、その長さにばらつきが大きく、余りに長いものは目視され画質を低下するおそれがあり、またその端部が鋭利であるため、基板上に成形された配向膜や保護膜、カラーフィルタあるいは電気素子などを傷つけてしまうおそれがある。また、合成樹脂の微粒子は粒径精度が劣るため、液晶表示装置用スぺーサとして要求される性能を満たし得ないことがある。したがって、より高度のギャップ精度を要求される場合には、粒径精度が良く、かつ球形で、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルタあるいはITOの導電膜等の電気素子を傷つけるおそれのないものが要求される。

【0004】これらの要求を満たすものとして、シリコンアルコキシドを加水分解・重縮合することによって得られたシリカ微粒子が提案されている。このシリカ微粒子は、

(1)純度が高く、溶出成分による液晶への影響が少ない

(2)粒径精度が良く、下式

$$CV(\%) = \left[\frac{\text{微粒子径の標準偏差}(\mu m)}{\text{平均粒子径}(\mu m)} \right] \times 100$$

で得られるCV値(変動係数)を10%以下とすることができ

(3)ほとんど完全な真球にすることができるため、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルタあるいはITOの導電膜等の電気素子などを傷つけることが少ない

などの利点を有している。

【0005】しかしながら、このようなシリカ単独からなる粒子は、硬くて弾力性に乏しく、かつ付着性に劣ることから、液晶セルに液晶を注入する過程でシリカ微粒子の一部が移動し、この移動の際に配向膜が損傷を受けて配向斑が生じることがある。また、液晶の注入時に液晶セル周囲に付着した液晶は一般に超音波洗浄により除去されるが、この超音波洗浄のときにシリカ微粒子の一部に移動が起こり、この移動により配向膜が損傷を受けて配向斑が生じることがある。したがって、表示特性の高い液晶表示装置を高い生産性の下に製造するためには、液晶セルの形成後に行われる液晶注入や超音波洗浄のときにスぺーサの移動が実質的に起こらないようにする必要がある。

【0006】このため、液晶セルの形成後に実質的に移動が起こらないスぺーサとして、シリカ微粒子の表面に

合成樹脂被膜を設けた有機無機複合粒子が、これまで種々提案されている。例えば、シリカ微粒子の表面に静電気力によって市販の合成樹脂粉末を吸着させた後、これに衝撃力を加え、その際に発生する熱により前記合成樹脂の一部を融解させて合成樹脂粉末同士を接合させると共に合成樹脂粉末をシリカ微粒子に固定させてなるものが提案されている(特開昭63-94224号公報)しかしながら、このものは、合成樹脂粉末とシリカ微粒子との結合力が充分でないため、シリカ微粒子表面に付着した樹脂層が剥離しやすく、また剥離した樹脂層が液晶物質を損傷するおそれがある。

【0007】また、特開平5-232480号公報には、所定の活性水素を有する架橋重合体粒子の表面にSi-H基を導入し、このSi-H基をグリシジル基に変換し、さらにこのグリシジル基をビニル基に変換した後、ビニル基を導入した当該架橋重合体粒子の表面にグラフト重合法により、熱可塑性樹脂製の付着層を形成してなる液晶スパーサが開示されている。しかしながら、このスパーサにおいては、その製造過程において樹脂被覆粒子同士が凝集しやすく、表面に均一な樹脂被膜を有する単分散の樹脂被覆粒子を製造することは困難である上、架橋重合体粒子表面にビニル基を導入するまでの工程が煩雑であって、製造コストが高くつくのを免れないなどの欠点がある。

【0008】そこで、本発明者らは、このような有機無機複合粒子がもつ欠点を改良したものとして、先に、焼成シリカ微粒子の表面にビニル基を有するシランカップリング剤を介して形成された単層構造または複数層構造からなる熱可塑性樹脂被膜を有する樹脂被覆シリカ微粒子を見出した。この樹脂被覆シリカ微粒子は、付着性に優れ、配向膜などを損傷することがなく、また樹脂被膜の耐剥離性もかなり良好であり、かつ単分散粒子であるなど、優れた利点を有している。しかしながら、焼成シリカ微粒子を得るための焼成工程やシランカップリング剤による処理工程を必要とし、操作が煩雑である上、樹脂被膜がシランカップリング剤を介して焼成シリカ微粒子表面に形成されているため、樹脂被膜の耐剥離性については、必ずしも十分に満足しうるものではなかった。

【0009】このような問題を解決するには、例えばビニル基などの非加水分解性の重合性官能基と加水分解性のアルコキシル基がケイ素原子に結合したケイ素化合物を加水分解・縮合させて、分子中に重合性官能基をもつポリオルガノシロキサン微粒子を生成させ、このものと重合性モノマーとを反応させることにより、極めて簡単な操作で、付着性および樹脂被膜の耐剥離性に優れた有機無機複合粒子が得られる。この方法において重要なことは、液晶表示装置用スパーサとして好適な複合粒子を得るために、中間粒子である重合性官能基をもつポリオルガノシロキサン微粒子を、好ましくは平均粒径が0.5~1.5 μm で、粒度分布の変動係数(CV値)が3、

0%以下になるように調製することである。

【0010】一方、平均粒径が0.5~1.5 μm で、CV値が3、0%以下の球状ポリシロキサン微粒子は、それ自体液晶表示装置用スパーサや標準粒子などとして有用である。

【0011】このようなポリオルガノシロキサン微粒子の製造方法として、例えばオルガノアルコキシランやその部分加水分解縮合物と、アンモニアやアミンを含む水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶液とを、実質上混合することなく、二層状態を保持しながら反応させる方法が知られている(例えば、特公平4-70335号公報など)。

【0012】しかしながら、この方法においては、生成するポリオルガノシロキサン微粒子の粒径は、仕込み時の下層中のアンモニアやアミンの濃度によって制御されるが、核粒子の生成が不確定なため、発生粒子核数にバラツキが生じやすく、同一反応条件で反応を行っても、最終的に得られる粒子の径が目的とする粒径にならないという問題がある。

【0013】このように、所望の粒径が得られないと、厳密にその粒径精度が要求される液晶表示装置用スパーサなどには使用しにくいという問題が生じる。

【0014】さらに、前記方法においては、巨大粒子が生成しやすいという問題もある。この巨大粒子は、所望する粒子同士の反応途中での合一(合体)によって生じるため、その体積は所望粒子の2倍あるいは整数倍になることから、巨大粒子の占める体積率が高くなる。したがって、巨大粒子生成率が増加することにより、歩留まり(所望粒子の収率)が著しく低下するという好ましくない事態を招来する。

【0015】

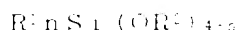
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、液晶表示装置用スパーサなどとして好適な有機無機複合粒子を製造するための中間粒子として、あるいはそれ自体液晶表示装置用スパーサや標準粒子などとして用いられるポリオルガノシロキサン微粒子を、所望の粒径のもの、好ましくは平均粒径0.5~1.5 μm 、CV値3、0%以下のものが得られ、かつ巨大粒子の生成が抑制されるように、効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0016】

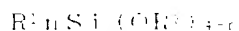
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のケイ素化合物を、特定の界面活性剤を所定の割合で含有するアンモニアやアミンの水溶液中で加水分解・縮合させることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0017】すなわち、本発明は、一般式(1)

5



(式中、R¹は非加水分解性基であつて、炭素数1~20のアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基、Rは炭素数1~6のアルキル基、nは1~3の整数を示し、R¹が複数ある場合、各R¹はたがいに同一であっても異なつていてもよく、OR¹が複数ある場合、各OR¹はたがいに同一であっても異なつていてもよい。)で表される*10



で表されるケイ素化合物が用いられる

【0019】上記一般式(1)において、Rは炭素数1~20のアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基を示す。ここで、炭素数1~20のアルキル基としては、炭素数1~10のものが好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1~20のアルキル基としては、上記置換基を有する炭素数1~10のアルキル基が好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。この置換基を有するアルキル基の例としては、(メタ)アクリロイルオキシプロピル基、(メタ)アクリロイルオキシブチル基、(メタ)アクリロイルオキシペンチル基、(メタ)アクリロイルオキシヘキシル基、(メタ)アクリロイルオキシオクチル基、(メタ)アクリロイルオキシシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数2~20のアルケニル基としては、炭素数2~10のアルケニル基が好ましく、また、このアルケニル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基などが挙げられる。炭素数6~20のアリール基としては、炭素数6~10のものが好ましく、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。炭素数7~20のアラルキル基としては、炭素数7~10のものが好ましく、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基などが挙げられる

【0020】一方、Rは炭素数1~6のアルキル基であつて、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる

6



*ケイ素化合物を、HLB値(親水性親油性バランス値)が18~42のアニオン性界面活性剤0.01重量%以下を含有するアンモニアおよび/またはアミンの水性溶液中において、加水分解・縮合させることを特徴とするポリオルガシロキサン微粒子の製造方法を提供するものである

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の方法においては、原料として、一般式(1)



が挙げられる。nは1~3の整数であり、R¹が複数ある場合、各R¹はたがいに同一であってもよいし、異なつていてもよく、またR¹が複数ある場合、各R¹はたがいに同一であってもよいし、異なつていてもよい。

【0021】前記一般式(1)で表されるケイ素化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアロポキシシラン、メチルトリアソフプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、アロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアロポキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシブチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシペンチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシランなどが挙げられる。

【0022】本発明においては、原料として、前記一般式(1)で表されるケイ素化合物を1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよいが、このケイ素化合物の中で、R¹がC₁H₅、C₂H₅基であるビニルアルコキシシラン化合物およびR¹がC₁H₅基であるメチルアルコキシシラン化合物が好ましい。そして、上記ビニルアルコキシシラン化合物の中で、ビニルトリメトキシシランが、メチルアルコキシシラン化合物の中で、メチルトリメトキシシランが特に好適である

【0023】本発明においては、アニオン性界面活性剤を含有するアンモニアおよび/またはアミンの水性溶液中において、前記一般式(1)で表されるケイ素化合物の加水分解・縮合を行つた。上記アンモニアやアミンは、該ケイ素化合物の加水分解・縮合反応の触媒である。ここで、アミンとしては、例えばモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミンなどを好ましく挙げる事ができる。このアンモニアやアミンは単独で用いてもよいし

2種以上を組み合わせて用いてもよいが、毒性が少なく、除去が容易で、かつ安価なことから、アンモニアが好適である。

【0024】アンモニアおよび/またはアミンの水溶性溶液としては、水または水と水混和性有機溶剤との混合溶剤にアンモニアおよび/またはアミンを溶解した溶液が挙げられる。ここで、水混和性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール類、アセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテルなどのエーテル類などが挙げられる。

【0025】アンモニアやアミンの使用量としては特に制限はないが、反応開始前の下層の水層のpHが、7.5～11.0の範囲になるように選定するのが好ましい。

【0026】本発明においては、アニオン性界面活性剤としては、HLB値が1.8～4.2の範囲にあるものが用いられる。このHLB値は、親水性と親油性のバランスを表す指標であり、その値が小さいほど、親油性が高い。HLB値が上記範囲を逸脱するものでは、本発明の効果が十分に発揮されない。このようなアニオン性界面活性剤としては、HLB値が1.8～4.2の範囲にあればよく、特に制限はないが、例えばアルキルアリールスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、脂肪酸アルカリ塩、アルキルリン酸塩、アルキルホスホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、アルキル基の炭素数が8～18のアルキルアリールスルホン酸塩、アルキル基の炭素数が8～18のアルキル硫酸塩、アルキル基の炭素数が8～18の脂肪酸アルカリ塩が好ましく、特にドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸、オレイン酸カリウムが好適である。また、このアニオン性界面活性剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0027】本発明においては、このアンモニアおよび/またはアミンの水溶性溶液中のアニオン性界面活性剤の濃度は、0.01重量%以下の範囲で選ばれる。この濃度が0.01重量%を超えると粒度分布の変動係数(CV値)が3.0%以下のポリオルガノシロキサン微粒子が生成しにくくなり、本発明の目的が達せられない場合が生じる。アニオン性界面活性剤の濃度が高くなるに伴い、生成するポリオルガノシロキサン微粒子の平均粒径が小さくなる傾向にあり、したがって、この濃度を上記範囲内で変えることによって、ポリオルガノシロキサン微粒子の平均粒径を制御することができる。好ましくは、0.00001～0.008重量%である。

【0028】反応温度は、通常0～50℃の範囲で選ばれる。反応時間は、反応温度により左右され、一概に定めることはできないが、一般的には1～20時間程度で充分である。なお、反応の途中で、縮合反応を促進させ

るために、アンモニアおよび/またはアミンを適宜量追加してもよい。

【0029】反応終了後、常法に従い、生成した微粒子を十分に洗浄したのち、必要ならば分級処理を行い、巨大粒子または微小粒子を取り除き、乾燥処理を行う。分級処理方法としては特に制限はないが、粒径により沈降速度が異なるのを利用して分級を行う湿式分級法が好ましい。乾燥処理は、通常100～200℃の範囲の温度で加熱することにより行われるが、凍結乾燥法を採用することもできる。

【0030】ポリオルガノシロキサン微粒子は、液晶装置用スパーサとして必要な圧縮強度を得るために、必要に応じ、焼成処理してもよい。この焼成処理は、窒素などの不活性雰囲気下または真空中において、200～1000℃、特に300～800℃の範囲の温度で行うのが好ましい。この温度が200℃未満では十分な圧縮強度が得られない場合があるし、1000℃を超えると粒子が硬くなりすぎる場合があり、好ましくない。焼成温度の選定は、粒子を構成する有機基の種類に依存しており、熱分解しやすい有機基を有する場合、上記焼成温度範囲において比較的低い温度で処理するのが望ましく、反対に熱分解しにくい有機基を有する場合には上記焼成温度範囲内で高温で処理するのが好ましい。いずれにしても、必要となる破壊強度や弾性率に応じて最適な条件を選定すればよい。また、焼成装置については特に制限はなく、電気がやロータリーキルンなどを用いることができるが、粒子の攪拌が可能なロータリーキルン中で焼成するのが有利である。

【0031】このような本発明の方法で得られたポリオルガノシロキサン微粒子は、平均粒径が、通常0.5～1.5μm、好ましくは0.8～1.0μmであり、また、粒度分布の変動係数(CV値)が、通常3.0%以下であって真球状の単分散粒子である。なお、変動係数(CV値)は、下式により求めることができる。

$$CV(\%) = (\text{粒径の標準偏差} / \text{平均粒径}) \times 100$$

【0032】また、本発明の方法によれば、HLB値が1.8～4.2の範囲にあるアニオン性界面活性剤を添加することにより、このアニオン性界面活性剤を添加しない場合に比べて、巨大粒子の生成を低く抑えることができる。本発明の方法で得られたポリオルガノシロキサン微粒子は、巨大粒子を平均粒子径の1.3倍以上の粒子径を有する粒子と定義した場合の巨大粒子の割合を5%以下にすることができ、残留の向上を達成することができる。

【0033】本発明の方法で得られたポリオルガノシロキサン微粒子は、粒径が制御された真球状の単分散粒子であって、それ自体液晶表示装置用スパーサや標準粒子として用いることができる。

【0034】また、この微粒子が、例えば原料としてビニルアルコキシラン化合物を用いて得られたポリビニ

10

20

30

40

50

ルシロキサン微粒子である場合には、分子内に重合性官能基のビニル基を有するので、これに重合性モノマーを反応させることにより、真球状の単分散粒子である有機無機複合粒子を製造することができる。この際用いられる重合性モノマーとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロロスチレン、 β -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、 p -エチルスチレンなどの芳香族ビニル系化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、 γ -エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、 γ -ヒドロキシエチルアクリレート、 γ -アミノエチルアクリレート、 N 、 N' -ジメチルアミノエチルアクリレート、 γ -ヒドロキシプロピルアクリレートなどのアクリル酸エステル類およびこれらに対応するメタクリル酸エステル類、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランなどのビニルシラン系化合物、さらには多官能性モノマーであるエチレングリコールジアクリレート、グリセリンジアクリレート、グリセリントリアクリレートなどの多価アルコールのアクリレート類、エチレングリコールジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、グリセリントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの多価アルコールのメタクリレート類、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0035】これらのモノマーは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよいが、特に、多官能性モノマーを用いることにより、液晶と接した際に膨潤や溶解しにくい耐薬品性に優れた架橋樹脂の被膜が形成されるので、多官能性モノマーの使用は有利である。

【0036】この有機無機複合粒子は、特に液晶表示装置用スペースとして好適に用いられる。この複合粒子を液晶表示装置のスペースとして用いた場合、液晶セルに液晶を注入する過程や超音波洗浄時に移動が起こりにくく、配向膜などに損傷を与えることがない上、超音波振動により散布液に分散させた場合でも樹脂被膜の剥離が実質的に起らないなどの効果を奏する。

【0037】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

磁気攪拌装置付き100ミリリットル容のプラスチック容器に、水80.0gを仕込み、さらにドデシル硫酸ナトリウム（HLB値40）0.004g（アンモニア水性溶液の全量に対して0.005重量%）、1規定のアンモニア水0.03ミリリットルを仕込んだのち、攪拌

を行った。次いで、これにビニルトリメチルシラン8gを加え、室温で攪拌しながら反応を開始した。

【0038】上層の有無を観察し、上層が消失するまで攪拌を続行した。上層が消失した時点で25重量%アンモニア水0.5ミリリットルを添加し、さらに一晚室温で攪拌を続けたのち、反応を終了させた。

【0039】反応終了後、沈降速度の差を利用した湿式分級を行い、極小粒子を取り除き、目的のポリビニルシロキサン微粒子を得た。この粒子の平均粒径、CV値、巨大粒子（平均粒子径の1.3倍以上の粒子径を有する粒子）の生成率を表1に示す。また、図1に走査型電子顕微鏡（SEM）写真を、図2に低倍SEM写真を示す。

【0040】実施例2、3

実施例1において、ドデシル硫酸ナトリウムの添加量を、アンモニア水性溶液の全量に対して、表1に示すように変えた以外は、実施例1と同様に実施してポリビニルシロキサン微粒子を得た。この粒子の平均粒径、CV値、巨大粒子の生成率を表1に示す。

【0041】比較例1

実施例1において、ドデシル硫酸ナトリウムを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に実施してポリビニルシロキサン微粒子を得た。この粒子の平均粒径、CV値、巨大粒子の生成率を表1に示す。また、図3に低倍SEM写真を示す。

【0042】比較例2

実施例1において、ドデシル硫酸ナトリウムの添加を0.04g（アンモニア水性溶液の全量に対して0.05重量%）に変えた以外は、実施例1と同様に実施してポリビニルシロキサン微粒子を得た。この粒子の平均粒径、CV値、巨大粒子の生成率を表1に示す。

【0043】比較例3

実施例1において、ドデシル硫酸ナトリウムの添加を0.4g（アンモニア水性溶液の全量に対して0.5重量%）に変えた以外は、実施例1と同様に実施してポリビニルシロキサン微粒子を得た。この粒子の平均粒径、CV値、巨大粒子の生成率を表1に示す。

【0044】実施例4

磁気攪拌装置付き100ミリリットル容のプラスチック容器に、水80.0gを仕込み、さらにオレイン酸カリウム（HLB値20）0.0008g（アンモニア水性溶液の全量に対して0.001重量%）、1規定のアンモニア水0.02ミリリットルを仕込んだのち、攪拌を行った。次いで、これにビニルトリメチルシラン8gを加え、室温で攪拌しながら反応を開始した。

【0045】上層の有無を観察し、上層が消失するまで攪拌を続行した。上層が消失した時点で25重量%アンモニア水0.5ミリリットルを添加し、さらに一晚室温で攪拌を続けたのち、反応を終了させた。

【0046】反応終了後、沈降速度の差を利用した湿式

10

20

30

40

50

分級を行い、極小粒子を取り除き、目的のポリビニルシ
ロキサン微粒子を得た。この粒子の平均粒径、CV値、
巨大粒子の生成率を表1に示す。

*【0047】
【表1】

*
表1

	界面活性剤		平均粒径 (μm)	CV値 (%)	巨大粒子 生成率 (%)
	種類	濃度 (重量%)			
実施例1	SDS	0.005	1.58	2.15	0.00
実施例2	SDS	0.01	1.43	2.37	0.07
実施例3	SDS	0.0005	2.56	1.80	0.43
実施例4	KOL	0.001	1.89	2.23	0.93
比較例1	SDS	—	2.16	3.05	7.29
比較例2	SDS	0.05	1.05	5.95	0.00
比較例3	SDS	0.5	測定不能	測定不能	0.00

【注】

SDS：ドデシル硫酸ナトリウム

KOL：オレイン酸カリウム

測定不能：細かすぎて分級不能

【0048】実施例5

300ミリリットル容のプラスチック容器に、ドデシル硫酸ナトリウム（HLB値10）0.005重量%を含む水溶液240ミリリットルを仕込んだ。この溶液を磁気攪拌装置にて攪拌しながら、1規定のアモニア水0.10ミリリットルを加え、5分間均一に攪拌した。次いで、攪拌子の回転数を60rpmとし、これにメチルトリメトキシシラン24gをゆっくりと添加し、上層にメチルトリメトキシシラン層を形成させた。

【0049】これを室温にて上層が完全に消失するまで
同回転数で攪拌したのち、2.5重量%のアモニア水
2.0ミリリットルを加え、1時間攪拌後、攪拌を停止
し、反応液を静置して粒子を沈降させた。上澄みをデカ
ンテーションにより除去し、メタノール200ミリリッ
トルを加えて沈降粒子を再分散させたのち、粒子を沈降
させた。上澄み除去、メタノール再分散、粒子の沈降の
操作を2回繰り返し、メタノールを除去後乾燥を行っ
た。この粒子の平均粒径、CV値、巨大粒子の生成率を※

※表2に示す。

【0050】比較例4

実施例3において、ドデシル硫酸ナトリウム0.005
重量%を含む水溶液240ミリリットルの代わりに、水
240ミリリットルを用いた以外は、実施例3と同様に
実施して、粒子を得た。この粒子の平均粒径、CV値、
巨大粒子の生成率を表2に示す。

【0051】比較例5

実施例3において、ドデシル硫酸ナトリウム0.005
重量%を含む水溶液の代わりに、ドデシル硫酸ナトリウ
ム0.05重量%を含む水溶液を用いた以外は、実施例
3と同様に実施して、粒子を得た。この粒子の平均粒
径、CV値、巨大粒子の生成率を表2に示す。

【0052】実施例6～8

実施例3において、ドデシル硫酸ナトリウム0.005
重量%を含む水溶液の代わりに、表2に示す濃度のドデ
シル硫酸ナトリウムを含む水溶液を用いた以外は、実施
例3と同様に実施し、粒子を得た。各粒子の平均粒径、
CV値、巨大粒子の生成率を表2に示す。

【0053】

【表2】

表2

	SDS濃度 (重量%)	平均粒径 (μm)	CV値 (%)	巨大粒子生成率 (%)
実施例5	0.005	4.6	2.43	2.03
実施例6	0.01	3.9	2.97	0.64
実施例7	0.001	4.7	2.00	2.18
実施例8	0.0005	5.0	2.35	3.77
比較例4	—	6.4	2.03	9.70
比較例5	0.05	3.3	5.90	0.63

【注】

★50★SDS：ドデシル硫酸ナトリウム

13

14

【0054】実施例9、10

*オルガノシロキサン微粒子を得た。

実施例1および実施例5で得られたポリオルガノシロキ

【0055】

サン微粒子を表3に示す条件下に焼成処理し、焼成ポリ*

【表3】

表3

実施例No	焼成前粒子 の製造例	焼成前 粒径 (μm)	焼成前 CV値 (%)	焼成条件	焼成後 粒径 (μm)	焼成後破壊強度 (kgf/mm^2)
実施例9	実施例1	1.58	2.2	N_2 中、380℃ 2時間	1.55	105
実施例10	実施例5	4.6	2.4	N_2 中、660℃ 6時間	4.44	74

【0056】焼成後に得られたポリオルガノシロキサン微粒子は、表3に示すような破壊強度を有し、液晶表示装置用スペーサとして特に好適であることが明らかとなった。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、液晶表示装置用スペーサなどとして好適な有機無機複合粒子を製造するための中間粒子として、あるいはそれ自体液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして用いられる、粒径が制御され

た真球状の単分散粒子であるポリオルガノシロキサン微粒子を効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたポリビニルシロキサン微粒子の走査型電子顕微鏡写真図である。

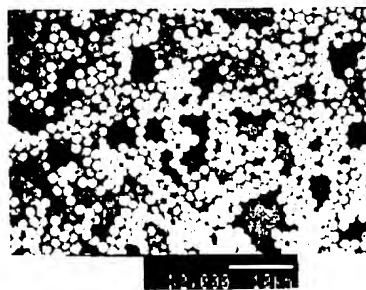
【図2】実施例1で得られたポリビニルシロキサン微粒子の低倍率走査型電子顕微鏡写真図である。

【図3】比較例1で得られたポリビニルシロキサン微粒子の低倍率走査型電子顕微鏡写真図である。

【図1】



【図2】



【図3】

